ünster.1930 № /

Phil. Diss.

Physik

Über die Auflösung von Metallen in Säuren unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Neutralsalze.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

vorgelegt von

Walter Bauhuis
aus Bocholt i. Westf.

43 51

Gedruckt bei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten i. Westf.
1930

Physik

Über die Auflösung von Metallen in Säuren unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Neutralsalze.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

vorgelegt von

Walter Bauhuis
aus Bocholt i. Westf.

43 51

Gedruckt bei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten i. Westf.
1930

Tag der mündlichen Prüfung: 4. November 1929.

Dekan: Herr Professor Dr. Wätjen.

Referent: Herr Geheimrat Professor Dr. G. C. Schmidt.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555425_0080

§ 1. Einleitung.

Durch die Untersuchungen von H. Freundlich[1]) ist bewiesen, dass Eisen, welches niemals mit Sauerstoff in Berührung gekommen ist, aktiv ist, d. h. sich glatt in jeder Salpetersäure, auch in einer konzentrierten Passivierungssäure, löst. Dieses Verhalten bleibt bestehen, wenn man derartiges Eisen in eine Atmosphäre von CO_2, N_2 oder Wasserdampf bringt. Dagegen mit Luft oder Sauerstoff in Berührung gebracht, verhält es sich wie gewöhnliches Eisen und löst sich nur in verdünnter Salpetersäure auf. Ganz ähnlich verhält sich nach Fräulein A. Hasebrink[2]) Chrom.

Es kann somit kein Zweifel bestehen, dass irreversibel aufgenommener Sauerstoff die Passivierung bedingt. Evans[3]) konnte sogar die Oxydhaut direkt isolieren, indem er das metallische Eisen anodisch weglöste. Nach den Untersuchungen von F. Durau [4]) wird auch von Silber Sauerstoff irreversibel aufgenommen, ohne dass eine Passivierung eintritt. Die Rolle des Sauerstoffs ist somit auch bei den passivierbaren Metallen eine andere als bei den nicht passivierbaren; bei den ersteren muss der Sauerstoff tiefer in das Atomgefüge eindringen.

Nun hat Fräulein A. Hasebrink[5]) darauf aufmerksam gemacht, dass nur solche Elemente ausgeprägt die Passivität bzw. Aktivität zeigen, bei denen im Bohrschen Atommodell innere Gruppen der Elektronen in Ausbildung begriffen sind. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass bei den passivierbaren Metallen der aufgenommene Sauerstoff in irgendeiner Bezie-

---

[1]) Z. ph. Ch. 128, 321 (1927) und Cohen-Festschrift 1928, 289.
[2]) Z. Elektroch. 34, 819 (1928).
[3]) Journ. Chem. Soc. I, 1020 (1927).
[4]) Z. Phys. 37, 445 (1926).
[5]) l. c.

hung zu dieser unvollständig ausgebildeten Schale steht und die „Wunde" schliesst, sodass das Metall hierdurch edler wird.

Die nachfolgende Untersuchung wurde unternommen, um die Frage zu prüfen, ob ausser Sauerstoff und den Oxydationsmitteln noch andere Stoffe eine Passivierung bewirken. Zu dem Zweck wurde der Einfluss von Zusätzen auf die Auflösungsgeschwindigkeit passivierbarer und nicht passivierbarer Metalle in Säuren untersucht. Als Kennzeichen der Passivierung wurde somit die Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit gewählt.

Ueber die Auflösung der Metalle liegt ein ausserordentlich umfangreiches Material vor,[6]) und gross ist auch die Zahl der Hypothesen, welche behufs Erklärung der Erscheinungen aufgestellt worden sind. Ich erwähne nur die, welche für meine Versuche in Betracht kommen, nämlich

1) die Lokalelementetheorie von de la Rive,

2) die Diffusionstheorie von Nernst-Brunner,

nach der an der Grenzfläche eines festen und flüssigen Körpers sich das Gleichgewicht mit ausserordentlich grosser Geschwindigkeit einstellt, dagegen der Austausch dieser gesättigten Lösung durch Diffusion in das Innere der Flüssigkeit nur langsam erfolgt. Nach dieser Theorie ist der Diffusionskoeffizient im wesentlichen massgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit.

§ 2. Die Methode.

Zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit wurde im grossen und ganzen derselbe Apparat benutzt, wie ihn Centnerszwer und Sachs beschreiben.[7]) Das zu untersuchende Metall wurde aber nicht in Plattenform auf den Rührer gekittet, sondern Metallzylinder in jedesmal angegebener Grösse wurden dem Angriff der Säure ausgesetzt. Das Ankitten an den Glasstab des Rührers liess sich leicht mittels eines Glasröhrchens bewerkstelligen. Durch diese Anordnung wurde es er-

---

[6]) s. z. B. f. Zink Centnerszwer und Sachs, Z. ph. Ch. 87, 692 (1914) und Gmelin, Handbuch der anorg. Ch. System Nr. 32 (1924).

[7]) Z. ph. Ch. 87, 736 (1914).

möglicht, den Rührer samt Metallzylinder aus der Säure zu entfernen, ohne das Versuchsgefäss abbauen und aus dem Thermostaten nehmen zu müssen. Ausserdem scheint die Zylinderform der Metalle einen regelmässigeren Auflösungsprozess zu gewährleisten als die Plattenform. Auf diesen Umstand werde ich weiter unten bei den Versuchen mit Zink noch zu sprechen kommen. Als Kittmaterial bewährte sich weisser Siegellack, der von Benzin, mit dem ich das Metall vor der Untersuchung abrieb, nicht angegriffen wurde. Der Thermostat wurde auf einer Temperatur von 25° C. gehalten. Die Rührgeschwindigkeit betrug 140 Touren in der Minute. Wie eingehende Versuche zeigten, war ein Einfluss einer grösseren oder geringeren Rührgeschwindigkeit nicht festzustellen.

Versuche mit Eisen.

§ 3. Auflösung von Eisen in reinen Säuren.

Die Versuche wurden mit vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen von Heraeus ausgeführt. Es wurde in Stangen von 6 mm Durchmesser bezogen. Die äussere Schicht wurde auf der Drehbank entfernt und zwar so, dass sämtliche zur Untersuchung kommenden Eisenzylinder nach dem Polieren einen Durchmesser von 5,5 mm hatten. Mit Schmirgelpapier der feinsten Nummer und Nachpolieren mit Polierstahl und Lederfeile wurde eine Hochglanzpolitur erreicht. Die Fettschicht wurde durch Benzin entfernt und nach dem Trocknen das Metall dann sofort untersucht. Die dem Angriff der Säure ausgesetzte Oberfläche betrug bei allen Versuchen 3,54 qcm. In den Tabellen bedeutet $\triangle t$ die Zeitdifferenz zwischen zwei Ablesungen in Minuten, v das in der Zeit $\triangle t$ entwickelte Wasserstoffvolumen, v' das in einer Minute pro qcm Metalloberfläche entwickelte H_2-Volumen multipliziert mit 10^3.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, dauerte die Induktion in 9 n H_2SO_4 ungefähr 160 Minuten. Ungefähr ebensolang dauerte sie in 8 n H_2SO_4. In beiden Versuchsreihen blieb dann v' lange Zeit konstant gleich 120.

Tabelle 1.

Poliertes Elektrolyteisen in 250 ccm 9 n H_2SO_4

△t	v	v'	△t	v	v'
0—5	0,4	23	0—5	0,8	46
5—10	1	56	5—10	1	56
10—15	1,5	85	10—15	1,3	73
15—20	1,5	85	15—20	1,5	85
20—25	1,5	85	20—25	1,5	85
25—30	1,6	90	25—30	1,5	85
30—35	1,7	96	30—35	1,6	90
35—40	1,7	96	35—40	1,7	96
40—45	1,8	102	40—45	1,6	90
45—55	3,7	105	45—55	3,3	93
55—65	3,5	99	55—65	3,5	99
65—75	3,9	110	65—75	3,6	102
75—85	3,9	110	75—100	10,2	115
85—125	15,8	112	100—120	8,1	114
125—145	8	113	120—160	17	120
145—155	4,2	118			

In Tabelle 2 ist ein Versuch mit technischem Weicheisen in Stangen dargestellt. Die Vorbehandlung war dieselbe wie die beim Elektrolyteisen angewandte. Auch bei diesem Eisen erwiesen sich die Werte als gut reproduzierbar. Als Maximalgeschwindigkeit zeigte sich v' = 30. Das ist der vierte Teil der Auflösungsgeschwindigkeit des Elektrolyteisens. Die Induktionszeit von 6 Stunden ist bedeutend grösser.

Tabelle 2.

Techn. Eisen, poliert, in 250 ccm 9 n H_2SO_4. Oberfläche 4,06 qcm

△t	v	v'
0—20	0,3	4
20—60	1,2	7
60—140	5,3	16
140—210	5,1	18
210—220	0,8	19
220—230	0,8	19
230—240	0,8	19
240—250	0,8	19
250—260	0,8	19
260—270	0,9	22
270—280	0,9	22
280—290	0,9	22
290—300	1,1	27
300—330	3,1	26
330—360	3,5	28
360—370	1,2	30
370—380	1,1	27
380—390	1,2	30
390—400	1.2	30

Ein mit stärkerer Säure angeätzter Eisenzylinder löste sich in Säure derselben Konzentration sofort mit dem Maximalwert v' = 30 und behielt ihn mit geringen Schwankungen während einer Versuchsdauer von 300 Minuten unverändert bei. Die folgenden Versuche wurden ausschliesslich mit Elektrolyteisen angestellt.

Tabelle 3.

Poliertes Elektrolyt-Eisen in 250 ccm 8 n H Cl.

△t	v	v'	△t	v	v'
0—5	2,2	124	0—5	2,1	119
5—10	2,7	146	5—10	2,6	147
10—20	5,8	164	10—20	5,7	161
20—30	5,8	164	20—25	2,8	158
30—40	5,8	164	25—30	2,8	158
40—50	5,8	164	30—40	5,7	161
:	:	:	40—50	5,7	161
:	:	:	50—65	8,6	162
130—140	5,8	164	65—80	8,7	164

In 8 n H Cl ist die Induktion sehr klein, bei vielen Versuchen trat sie überhaupt nicht auf.

Tabelle 4.

Poliertes Elektrolyteisen in 250 ccm 6 n H Cl.

△t	v	v'	△t	v	v'
0—5	1,7	96	0—5	1,3	73
5—10	1,5	85	5—10	1,6	90
10—20	2,7	76	10—15	1,6	90
20—25	1,3	73	15—20	1,3	73
25—30	1,3	73	20—25	1,3	73
30—35	1,3	73	25—30	1,3	73
35—40	1,3	73			
40—45	1,3	73			

Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, zeigte sich auch in weniger konzentrierter Salzsäure eine sehr kurze Induktion.

Tabelle 5.

Poliertes Elektrolyteisen in 250 ccm 4 n H Cl.

△t	v	v'
0—10	0,1	3
10—25	0,3	6
25—40	0,4	8
40—50	0,3	9
50—65	0,4	8
65—75	0,2	6
75—105	0,8	8
105—130	0,4	8
130—140	0,3	9
140—180	1	7
180—250	2	8
⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮
440—465	0,7	8

Salzsäure wirkt energischer auf Eisen ein als Schwefelsäure. Beispielsweise wurde in 8 n H_2SO_4 als Maximalwert für v' 96 erhalten und in 8 n HCl 164. In verdünnten Säuren ist das Verhalten gerade umgekehrt: die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens in H Cl ist kleiner als die in H_2SO_4.[8])

Geschmirgeltes Eisen zeigte keine Induktion, im Anfang zeigte sich im Gegenteil eine Abnahme der Lösungsgeschwinkeit. Anätzen mit stärkeren Säuren und Aufrauhen mit grober Feile hatten denselben Erfolg.

§ 4. Einfluss kathodischer und anodischer Polarisation.

Ich änderte den Apparat so um, dass eine Polarisation im Entwicklungsgefäss selbst ohne Unterbrechen des Versuchs möglich war. Zu dem Zweck wurde der Glasstab des Rührers durch ein Glasrohr ersetzt, durch das ein Kupferdraht führte. An diesen Zuleitungsdraht lötete ich den zu untersuchenden Metallzylinder jedesmal an. Der andere Pol tauchte in Gestalt eines Platindrahtes, den ich durch den Gummistopfen einführte und festkittete, in den Elektrolyten. Den Polarisationsstrom lieferten zwei nebeneinandergeschaltete Akkumulatoren. Die Dauer des Polarisierens betrug immer ½ Minute.

[8]) Vgl. auch Centnerzwer und Straumanis. Z. ph. Ch. 128, 390 (1927) und Thiel u. Keller, Z. anorg. Ch. 68, 225 (1910).

a) Kathodische Polarisation.

Eine Einwirkung von kathodischer Polarisation konnte ich nicht feststellen. Auch bei dem untersuchten technischen Eisen hatte sie weder bei aktiviertem Eisen Einfluss, noch bei Eisen, das sich noch in der Induktionsperiode befand.

b) Anodische Polarisation.

Wie bekannt, wird durch Sauerstoffbelegung sofortige Passivität des Eisens hervorgerufen. Die Wasserstoffentwicklung hört nach der Polarisation allerdings nicht vollständig auf, aber die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr klein. Allmählich wird sie grösser, bis schliesslich (z. B. in 9 n H_2SO_4 nach 30—40 Min.) der maximale Wert erreicht wird. Die Erscheinungen erklären sich nach der Theorie von Haber und Goldschmidt, nach denen sich eine poröse Oxydschicht bildet.[9]) Nach Aufhören der anodischen Polarisation wird diese Schicht defekt und rissig und nach einiger Zeit wieder weggelöst; dann geht die Wasserstoffentwicklung wie früher weiter.

§ 5. Verhalten des aktivierten Eisens nach Aufenthalt in Wasser und an der Luft.

Eisen, das sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit löste, wurde bis zu 20 Stunden in destilliertem Wasser aufbewahrt. Bei Fortsetzung des Versuchs wurden die früheren Werte nach ungefähr 5 Minuten wieder erreicht. Diese Zeit ist offenbar nötig zur Diffusion der Säure durch den anhaftenden Wassermantel. Bei notwendigen Versuchsunterbrechungen wurde von diesem Ergebnis vielfach Gebrauch gemacht.

Das Verhalten des Eisens nach Aufenthalt an der Luft ist stark von der Vorbehandlung abhängig. Wird das Eisen ohne zu reiben vorsichtig mit Fliesspapier getrocknet, verliert es bei stundenlangem Aufenthalt an der Luft nichts von seiner Aktivität. Trocknet man nicht, verliert es etwas von der Aktivität, und es dauert ca. 20 Min. bis zur Erreichung der früheren Werte.

---

[9]) Z. Elektroch. 12, 64 (1906).

Reibt man mit Watte die Rauhigkeiten fort, geht die Aktivität vollständig verloren. In 8 n $H_2 SO_4$ setzte z. B. eine Induktion von 50 Minuten ein.

§ 6. Gegenseitige Beeinflussung von $H_2 SO_4$ und HCl. Wirkung von Neutralsalzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wurde zu Schwefelsäure Salzsäure gefügt, verlor das Eisen in diesem Gemisch seine Aktivität nach einiger Zeit fast vollständig.

Versuch: Zu 200 ccm 8 n $H_2 SO_4$ gab ich 50 ccm 6 n HCl. Aktiviertes Eisen in diese Säuremischung gebracht, reagierte äusserst träge mit kaum wahrnehmbarer Wasserstoffentwicklung: im Laufe von 15 Stunden ungefähr 9 ccm. Eine Wiederholung zeigte das gleiche Bild.

Tabelle 6.

Elektrolyteisen hatte in 8 n $H_2 SO_4$ seine Maximalgeschwindigkeit v' = 95 erreicht. Nach Zugeben von 20 ccm 8 n HCl zeigten sich folgende Werte:

△t	v	v'
0—5	0,7	40
5—10	0,5	28
10—15	0,2	11
15—20	0,2	11
20—30	0,4	11
30—35	0,2	11
35—45	0,3	8
45—50	0,3	8
50—90	1,1	8
90—400	2,9	3
400—525	0,9	3

Tabelle 7.

Das Eisen löste sich in 8 n $H_2 SO_4$ (100 ccm) mit der konstanten Geschwindigkeit v' = 80. Es wurden 10 ccm 7 n HCl zugefügt.

△t	v	v'
0—5	0,2	11
5—15	0,2	6
15—25	0,1	3
25—35	0,1	3

Nun wurden nochmals 10 ccm 8 n HCl zugefügt.

0—60	0,4	2
60—300	1	2

Auch bei Zufügen von Neutralsalzen zu der Schwefelsäure zeigte sich nach Massgabe der zugefügten Menge starkes Zurückgehen der Aktivität.

Tabelle 8.

Eisen löste sich konstant in 8 n H_2SO_4 mit der maximalen Geschwindigkeit v' = 96. 1) — 4) Zugabe von je 1/4 gr Na Cl, 5) — 9) Zugabe von je 1/2 gr Na Cl.

	△t	v	v'		△t	v	v'
1)				**2)**			
	0—5	1,4	79		0—5	1,2	68
	5—10	1,4	79		5—10	1,2	68
	10—15	1,4	79		10—15	1,2	68
	15—20	1,4	79				
3)				**4)**			
	0—5	1,2	68		0—5	1,1	62
	5—15	2,4	68		5—15	2,2	62
5)				**6)**			
	0—5	1	56		0—5	0,8	45
	5—10	1	56		5—10	0,8	45
	10—15	1	56		10—15	0,8	45
7)				**8)**			
	0—5	0,7	40		0—5	0,6	34
	5—15	1,3	37		5—10	0,5	28
	15—25	1,4	40		10—15	0,5	28
9)							
	0—5	0,4	23				
	5—10	0,3	17				
	10—15	0,3	17				

Um den spezifischen Einfluss der Anionen F', Cl', Br', J' festzustellen, fügte ich zu 100 ccm 8 n H_2SO_4 je 1/200 Aequivalentgewicht KF, KCl, KBr, KJ.

1) KF.

Der Einfluss von KF war sehr gering. 1/200 Aequivalentgewicht hatte keine feststellbare Wirkung. In grösseren Mengen zugefügt, setzte KF die Geschwindigkeit etwas herab.

2) KCl.

Nach Zusatz von 0,373 gr. KCl ging v' von 90 auf 56 herab.

3) KBr.

Eisen löste sich in 8 n H_2SO_4 konstant mit der Geschwindigkeit v' = 90. Ich setzte 0,595 gr. KBr zu:

△t	v	v'
0—10	2	56
10—15	0,5	28
15—25	0,5	14
25—35	0,4	11
35—60	1	11
60—90	0,6	6

Weiterhin äusserst minimale Wasserstoffentwicklung.

4) KJ.

Eisen löste sich in 8 n $H_2 SO_4$ konstant mit der Geschwindigkeit v' = 93. Ich gab 0,83 gr. KJ zu:

△t	v	v'
0—5	0,7	40
5—10	0,4	23
10—20	0,3	9
20—25	0,1	6

Von jetzt ab war die Wasserstoffentwicklung kaum wahrnehmbar.

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die Abnahme der Reaktion mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens grösser wird. Dies wird auch durch die nachfolgende Tabelle erhärtet. Eisenzylinder von möglichst gleich grosser Oberfläche wurden in gleicher Weise vorbehandelt und in starker Säure aktiviert. Dann wurden sie sorgfältig getrocknet und gewogen.

Tabelle 9.

Säurevolumen: 50 ccm. Konzentration: 8 n $H_2 SO_4$.
Zugegebene Salzmenge: je 1 gr.

Säure	Gewicht des Eisens vorher	nachher	Gewichtsverlust
$H_2 SO_4$ ohne Zusatz	4,535	3,969	0,566 gr.
$H_2 SO_4$ + KCl	4,307	4,286	0,021 „
$H_2 SO_4$ + KBr	4,224	4,218	0,006 „
$H_2 SO_4$ + KJ	4,302	4,298	0,004 „

Ist die Auflösungsgeschwindigkeit durch Zusätze herabgesetzt und bringt man das Eisen dann in eine reine Säure, so dauert es recht lange, bis die maximale Geschwindigkeit sich wieder einstellt, wie die folgenden Versuche zeigen.

Tabelle 10.

1) Eisen war in Mischung H_2SO_4 + HCl stark passiviert. Darauf in 100 ccm 8 n H_2SO_4:

△t	v	v'
0—5	0,2	11
5—10	1	56
10—15	1,4	79
15—20	1,7	96

2) Eisen durch H_2SO_4 + KJ stark passiviert. Darauf in 100 ccm 8 n H_2SO_4:

△t	v	v'
0—5	0,8	45
5—10	0,8	45
10—20	2	56
20—25	1,3	74
25—30	1	56
30—35	1,2	68
35—40	1,7	96

Tabelle 11.

Passiviertes Eisen, und zwar passiviert in 1) H_2SO_4 + KJ, 2) HCl + KJ, 3) HCl + KJ, in 100 ccm frische 8 n HCl gebracht.

	△t	v	v'
1)			
	0—5	0,9	51
	5—10	2,8	158
	10—15	3	170

	△t	v	v'
2)			
	0—5	0,2	11
	5—10	1,5	85
	10—15	2,5	141
	15—20	2,9	164

	△t	v	v'
3)			
	0—5	1,4	79
	5—15	4,9	138
	15—20	2,7	153
	20—25	2,9	164

Die beobachteten neu einsetzenden Induktionszeiten von bis zu 40 Min. Dauer sind zu lang, als dass man sie durch Diffusion durch den anhaftenden Flüssigkeitsmantel erklären dürfte.

Versuch: Durch 8 n Schwefelsäure wurde einige Zeit Bromwasserstoff geleitet. Dann wurde aktiviertes Eisen in die Säure

gebracht. Es zeigte sich, dass das Eisen sich vollkommen passiv verhielt, nachdem anfänglich einige ccm H_2 sich entwickelt hatten.

Es folgen jetzt die entsprechenden Versuche in Salzsäure. Wie Tabelle 12 zeigt, geht bei Zusatz von Schwefelsäure zu Salzsäure die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens zurück.

Tabelle 12.

Eisen in 100 ccm 8 n HCl bei konstanter Auflösungsgeschwindigkeit v' = 169. Zufügen von 8 n H_2SO_4 in jeweils angegebener Menge.

1. und 2. Zusatz: je 10 ccm.

1) △t	v	v'	2) △t	v	v'
0—5	2,5	143	0—5	2	113
5—10	2,5	143	5—10	2	113
10—15	2,3	130	10—15	2	113
15—20	2,3	130			
20—25	2,3	130			
25—30	2,3	130			

3.—11. Zusatz: je 20 ccm. 12. Zusatz: 40 ccm.

△t	v	v'	△t	v	v'
3)			**4)**		
0—5	1,5	85	0—5	1,3	73
5—10	1,4	79	5—10	1,2	68
10—15	1,4	79	10—15	1,2	68
15—20	1,4	79			
20—25	1,4	79			
25—30	1,4	79			
5)			**6)**		
0—5	1,1	62	0—5	0,9	51
5—10	1,1	62	5—10	0,9	51
10—15	1,1	62	10—15	0,9	51
7)			**8)**		
0—5	0,7	40	0—5	0,6	34
5—10	0,7	40	5—10	0,6	34
10—15	0,7	40	10—15	0,6	34
9)			**10)**		
0—5	0,5	28	0—5	0,5	28
5—10	0,5	28	5—10	0,4	23
10—15	0,5	28	10—15	0,4	23
11)			**12)**		
0—5	0,4	23	0—5	0,3	17
5—10	0,4	23	5—10	0,3	17
10—15	0,4	23	10—15	0,3	17
			15—20	0,3	17

Die Wirkung von zu Salzsäure gefügter Schwefelsäure ist nicht so ausgeprägt, wie sie bei umgekehrtem Verhältnis beobachtet wurde (Tabelle 6 und 7). Von den Halogensalzen zeigte besonders K J eine stark hemmende Wirkung auf Eisen in Salzsäure.

Tabelle 13.

Eisen in 100 ccm 8 n HCl bei konstanter Lösungsgeschwindigkeit v' = 170. Zufügen von 1/400 Aequivalentgewicht K J:

△t	v	v'
0—5	0,8	45
5—10	0,6	34
10—15	0,5	28
15—20	0,3	17
20—25	0,2	11
.	.	.
.	.	.
45—50	0,1	6
.	.	.
.	.	.
115—275	4	7

Wurde der Salzsäure (100 ccm 8 n HCl) 1/200 Aequivalentgewicht K Br zugesetzt, fiel v' von 170 auf 119.

KCl der Salzsäure in gleicher Menge zugesetzt rief anfänglich ein geringes Sinken der Auflösungsgeschwindigkeit hervor, nach kurzer Zeit erreichten die Werte ihre ursprüngliche Höhe.

Zur Prüfung der Frage, ob das träge Inlösunggehen des Eisens in einer Mischung von Schwefel- und Salzsäure mit der Dissoziation zusammenhängt, führte ich Leitfähigkeitsmessungen aus.

Tabelle 14.

Versuche ausgeführt bei 25° C.

Elektrolyt	Mischungsverh. $HCl : H_2SO_4$	Leitfähigkeit
8 n HCl	1 : 0	98,5
8 n H_2SO_4	0 : 1	101,1
HCl + H_2SO_4	1 : 1	101,1
dto.	5 : 1	99,5
„	5 : 2	100,0
„	1 : 5	100,5
„	2 : 5	101,2

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Aenderung der Dissoziation beim Mischen von H_2SO_4 und HCl so klein ist, dass sie nicht die grossen beobachteten Unterschiede der Auflösungsgeschwindigkeit zu erklären vermag.

In verdünnten Säuren wirken die Zusätze löslichkeitserhöhend. Palmaer[10]) beobachtete in verdünnter Salzsäure mit Kaliumchloridzusatz (1 n HCl + 3 n KCl) eine Geschwindigkeitserhöhung um 36% im Höchstfall und bringt sie mit der dadurch bewirkten Leitfähigkeitserhöhung (47%) in Beziehung.

§ 7. Einfluss von Oxydationsmitteln auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens.

Ich prüfte darauf die Wirkung der Oxydationsmittel bei Auflösung des Eisens in Säuren. Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt, wie sie oben bei Tabelle 9 beschrieben ist.

Tabelle 15.

Eisen in je 50 ccm 8 n H_2SO_4 mit Zusatz von Oxydationsmitteln.

Zusatz	Gewicht des Eisens vorher	nachher	Gewichtsverlust
ohne Zusatz	4,535	3,969	0,566 gr.
1 gr. KNO_3	4,239	2,856	1,383 „
10 ccm H_2O_2 (30 %ig)	4,292	2,229	2,063 „

Durchleiten von Sauerstoff durch die Säuren hatte nach den Versuchen von Hikozô Endô[11] einen äusserst stark beschleunigenden Einfluss auf den Korrosionsvorgang des Eisens. (In verdünnter Salzsäure von 0,05% steigt die Wirkung auf den 70fachen Wert).

§ 8. Versuche mit Chrom.

Es erschien von Interesse zu untersuchen, ob sich ein anderes passivierbares Metall ähnlich wie das Eisen verhält. Zu dem Zweck bestimmte ich die Auflösungsgeschwindigkeit von Chrom. Zur Untersuchung verwandte ich reinstes Chrom von Goldschmidt. Die Experimente sind nur qualitativ durch-

[10]) Korr. u. M. 2, 34 (1926).
[11]) Chem. C. I, 799 (1929) Ref.

geführt worden, da es nicht gelingt, wegen der Härte des Chroms vergleichbare Zylinder zu drehen. Um einigermassen übereinstimmende Resultate zu erhalten, setzte ich möglichst glatte, spitzenfreie Bruchflächen dem Säureangriff aus, der andere Teil wurde durch Einkitten geschützt.

Das Chrom wurde durch kathodische Polarisation aktiviert und dann der Schwefelsäure (ich verwandte meistens 1 n $H_2 SO_4$) schnell zugeführt. Es setzte sofort eine gleichmässige Wasserstoffentwicklung ein. Von einer Induktion war nichts festzustellen.

Vor Zusatz der Neutralsalze wartete ich konstante H_2-Entwicklungsgeschwindigkeit ab. KCl hatte in Schwefelsäure deutliche geschwindigkeitserhöhende Wirkung. K Br schien ohne Einfluss zu sein. KJ in geringer Menge zugesetzt erhöhte die Geschwindigkeit, grössere Mengen erniedrigten sie. Fügte ich der Schwefelsäure 1 n HCl zu, wurde die Reaktion beschleunigt. Oxydierende Substanzen, z. B. KNO_3, $KClO_3$, $K_2 Cr_2 O_7$, der Säure zugesetzt, riefen sofortige Passivität des Chroms hervor. Alle aufgeführten Versuche wiederholte ich mit 1/10 n HCl. Zufügen von Schwefelsäure erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit. KCl hatte stark erhöhende Wirkung. Ein Einfluss von K Br war nicht festzustellen. K J zeigte eine geringe erhöhende Wirkung. $K_2 SO_4$ war ohne Einfluss.

Die Versuche ergeben somit keine hemmende Wirkung der Halogensalze wie beim Eisen. Die Reihen sind aber nicht streng vergleichbar, da die Versuche mit Eisen in konzentrierten Säuren, die von Chrom in verdünnteren Säuren angestellt worden sind. Auch bei Eisen ergab sich in verdünnten Säuren eine Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit. Versuche sind augenblicklich im Gange, um den Einfluss der Verdünnung festzustellen.

§ 9. Versuche mit Cadmium und Aluminium.

Um nachzuweisen, dass die nicht passivierbaren Elemente sich bei der Auflösung in Säuren nach Zufügen von Zusätzen anders verhalten als Eisen und Chrom, wurden analoge Versuche mit Cadmium, Zink und Aluminium durchgeführt.

Ich verwandte reinstes Kahlbaum-Cadmium in Stangen. Die Vorbehandlung war dieselbe, wie sie beim Eisen in Anwendung kam. Cadmium zeigte eine äusserst lange Induktionszeit und löste sich nur in 6—10 n HCl.[12]) Bei meinen Versuchen wartete ich die Konstanz der Werte ab. Die Untersuchung wurde mit 8 n HCl angestellt. Schwefelsäure konnte ich nicht verwenden, weil Cadmium dieser Säure gegenüber selbst in starken Konzentrationen sehr schwache Reaktionsfähigkeit zeigte. Von den Neutralsalzen hatten KCl, KJ keine ausgesprochene Wirkung, während K Br schwach geschwindigkeitserhöhend wirkte. ($H_2 O_2$ konnte nicht zugesetzt werden, weil bei der starken Konzentration der Säure Chlorentwicklung auftritt). Bei Cadmium wirken also die Halogensalze selbst in konzentrierten Säuren nicht hemmend wie bei Eisen.

Analoge Versuche wurden mit Aluminium in 1/5 n HCl angestellt. Es löste sich ebenfalls in Säuren mit Zusatz von Neutralsalzen rascher als in den reinen Säuren, und zwar wirkten die Anionen nach Massgabe ihres Ionenvolumens: $Cl > Br > J$.[13]) Zufügen von $H_2 O_2$ wirkte auch beschleunigend.

§ 10. Versuche mit Zink.

Da es ausserordentlich schwer hält, mit Zink reproduzierbare Resultate zu erhalten,[14]) was auf die abweichende Lösungsgeschwindigkeit der verschiedenen Kristallflächen zurückzuführen sein könnte,[15]) versuchte ich, diesen Uebelstand durch Untersuchung von Einkristallen zu beseitigen. Zur Herstellung von Zinkeinkristallen wandte ich das von Hausser und Scholz[16]) angegebene Verfahren an: Kahlbaum-Zink wurde in einem zugespitzten Glasrohr im elektrischen Ofen geschmolzen und

---

[12]) Vgl. Centnerzwer, Z. ph. Ch. 137, 352 (1928).

[13]) Vgl. Isgarischew und Jordanski, Korr. u. M. 3, 54 (1927).

[14]) Vgl. hierüber z. B. Centnerszwer und Sachs, Z. ph. Ch. 87, 692 (1914).
Tarle, Diss. Leipzig 1912; Eckell, Diss. Marburg 1927.

[15]) Vgl. Centnerzwer u. Sachs, l. c. S. 720.

[16]) Wissenschaftl. Veröffentl. aus dem Siemens-Konzern, 5. Bd. 1926/27. 3. Heft.

zwar im Vakuum, wobei hinterher auf eine möglichst langsame, an einer Stelle beginnende Erstarrung gesehen wurde. Auf diese Weise erhielt ich Zinkzylinder, die an der Bruchfläche aus zwei oder drei grossen Kristallen bestehend erschienen. Trotz langer Versuche unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln zur Verhütung von Erschütterungen usw. gelang es mir nicht, Einkristalle von grösseren Dimensionen zu erhalten. Auflösungsversuche mit den so hergestellten grosskristallinen Zinkzylindern in Säuren hatten sehr gut reproduzierbare Ergebnisse. Wenn man die beiden in Tabelle 16 aufgezeichneten Parallelversuche mit solchen von Eckell vergleicht, der Abweichungen bis über 100% beobachtete[17]), muss man die Uebereinstimmung eine ausgezeichnete nennen.

Tabelle 16.

Grosskristallines Zink in 250 ccm 1 n HCl.
Durchmesser des Zinkzylinders 6 mm.

$\triangle t$	v	v'	v' des Parall.-Vers.
0—10	1,1	32	3
10—20	1,1	32	—
20—30	1,2	34	23
30—40	1,2	34	29
40—50	1,9	54	42
50—60	1,7	49	44
60—70	2,1	61	56
70—80	2,2	63	62
80—90	2,3	66	67
90—100	2,8	80	69
100—110	2,6	75	74
110—120	2,9	83	79
120—130	3,2	92	81
130—140	3,3	95	81
140—150	3	86	86
150—160	3,2	92	88
160—170	3,3	95	90
170—180	3	86	101
180—190	4	114	101
190—200	4	114	108
200—210	4	114	111

Die Induktion ist nach 200 Min. noch lange nicht beendet. Ein vollständig durchgeführter Versuch mit grosskristallinem Zink zeigte bei sehr regelmässigem Ansteigen der Induktions-

[17]) Diss. S. 14.

kurve eine Induktionszeit von 570 Min. Der Maximalwert (v' = 220) blieb 275 Min. erhalten, während dann ein Abfallen der Geschwindigkeit einsetzte. Nach 1020 Min. betrug v' noch 172.

Da ich, wie gesagt, mit meinem grosskristallinen Zink gut reproduzierbare Resultate erhielt, nimmt es umsomehr wunder, dass Eckell mit Einkristallen keine Uebereinstimmung erzielte. Die der Säure gebotene Angriffsfläche scheint von sehr grossem Einfluss auf die Regelmässigkeit der Auflösung zu sein, und ich möchte das Misslingen der Eckellschen Versuche auf diesen Umstand zurückführen. Eine Angabe über die der Säure ausgesetzte Form fehlt; da Eckell sie von Polanyi und Schmid zur Verfügung gestellt bekam, wird es sich um dünne Drähte von ungefähr 2 mm Querschnitt gehandelt haben.[18])

Das grosskristalline Zink zeigte an der Bruchstelle grosse blanke Flächen. Der Glanz an den Flächen geht selbst bei monatelangem Liegen an der Luft nicht verloren.

Ganz anders wie das in oben geschildertem Verfahren hergestellte Zink verhielt sich das kleinkristalline und rasch gekühlte Zink. Wurde das in Stangen von Kahlbaum bezogene Zink, das sich bei Bruch äusserst kleinkristallin zeigte, der Säure ausgesetzt, so blieben immer Stellen auf dem Zylinder ganz unangegriffen und das bei verschiedenartigster Vorbehandlung. In meinen zahlreichen Versuchen mit diesem Zink habe ich keine reproduzierbaren Resultate erhalten.

Eine wie grosse Rolle örtliche Unterschiede und innere Spannungen bei der Zinkauflösung spielen, geht aus meinen Versuchen mit rasch gekühltem Zink hervor. Die Zinkschmelze wurde aus dem elektrischen Ofen genommen und durch Eintauchen in Quecksilber und Wasser möglichst rasch gekühlt. Das so präparierte Zink zeigte eine äusserst träge Reaktionsgeschwindigkeit. Bei stundenlangem Einwirken der Säuren entwickelten sich kaum messbare Wasserstoffmengen.

---

[18]) Vgl. Mark, Polanyi und Schmid. (Zinkkristalle). Z. Phys. 12, 58 (1923).

Man kommt zu dem Ergebnis, dass das Zink eine um so grössere Lösungstension besitzt, je grosskristalliner es ist. Oder: Zink als Einkristall setzt Säuren den geringsten Widerstand entgegen.

Die Ergebnisse Centnerszwers und Sachs', dass aktives Zink durch Liegen an der Luft Aktivität verliert, dagegen durch Aufenthalt in destilliertem Wasser nicht, wurden bestätigt.[19]) Nach meinen Versuchen änderte Luftdurchleiten durch das Wasser dies Ergebnis nicht.

Polarisation.

Die Polarisation wurde genau in derselben Weise ausgeführt, wie man sie oben bei den Versuchen mit Eisen beschrieben findet. Einen Einfluss der kathodischen Polarisation auf die Induktion konnte ich nicht feststellen. (Ein einmalig hervorgerufenes sprunghaftes Ansteigen der Induktionskurve liess sich trotz vieler Versuche nicht wieder beobachten.) Anodische Polarisation in Schwefelsäure wirkte reaktionshemmend, in Salzsäure blieb sie ohne Wirkung.

Einfluss der Neutralsalze.

Die Halogensalze KCl, KBr, KJ wirken auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Säuren beschleunigend.[20]) In einem Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure ist die Lösungsgeschwindigkeit ungefähr das Mittel aus der in den reinen Säuren beobachteten. In dieser Beziehung ist also das Verhalten des Zinks von dem des Eisens grundsätzlich abweichend.

Fügt man KNO_3 und H_2O_2 (30prozentig) zu der Säure, kommt die sichtbare Wasserstoffentwicklung zum Stillstand, aber die Auflösungsgeschwindigkeit steigt um das zwei- bis zweieinhalbfache. Bei Umrühren kommt durch Zugabe obiger Oxydationsmittel die H_2-Entwicklung nicht ganz zum Stillstand; ohne Rühren hört sie vollständig auf. $Zn(NO_3)_2$ hat denselben Einfluss wie KNO_3, die Auflösungsgeschwindigkeit steigt.

---

[19]) Eckell, l. c. S. 15 beobachtete erhebliche Abnahme der Auflösungsaktivität in destill. Wasser.

[20]) Vgl. Guldberg und Waage, Untersuch. über die chemischen Affinitäten. Ostwalds Klass. 104 und Tarle, l. c. S. 24.

Bemerkenswert ist, dass Zusatz von KNO_3 zur Säure den viel diskutierten schwarzen Niederschlag nicht zur Ausbildung kommen lässt. Die Annahme, dass er von Fremdmetallen, die sich nicht in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure lösen, wohl aber in Salpetersäure, geliefert wird, ist also sehr wahrscheinlich.[21]) Die Zinkoberfläche sah vielmehr glatt, amalgamglänzend aus. Oft liess der Angriff scharfe Kanten in ganzer Länge des Zinkzylinders hervortreten, wieder ein Beispiel für die Abhängigkeit des Auflösungsvorgangs von inneren Spannungen und Struktur des Zinks. Das so angegriffene niederschlagsfreie Zink verhielt sich verdünnten Säuren ohne Zusatz gegenüber vollkommen aktiv.

Zink und Eisen reagieren also auf Zusatz von Neutralsalzen grundverschieden, trotzdem sie sich in ihrem Auflösungsprozess in Säuren stark ähneln.

§ 11. Schluss.

Aus der Untersuchung geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von aktivem Eisen in konzentrierten Säuren durch gewisse Zusätze stark herabgesetzt wird. Bei Chrom ist dasselbe bei Oxydationsmitteln der Fall. Bei Cadmium und Zink dagegen bewirken Zusätze stets eine Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit.[22]) Wir haben hier einen typischen Unterschied zwischen passivierbaren und nicht passivierbaren Metallen. Das Chrom ist besonders empfindlich gegen Sauerstoff und wenig gegen die Zusätze von KJ, KBr, K_2SO_4 usw. Eisen ist ebenfalls empfindlich gegen Sauerstoff, reagiert aber viel stärker auf die halogenhaltigen Säuren und Salze.

Die Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit bei den nicht passivierbaren Metallen ist nach der Lokalelementetheorie leicht zu erklären; bei Zugabe von Salzen nimmt die Leitfähigkeit zu und damit auch das Inlösunggehen der Metalle in den Lokalelementen. Oxydationsmittel wie H_2O_2, KNO_3 beschleunigen diesen Vorgang, indem sie den das Metall bzw.

---

[21]) Losgelöster Niederschlag in verdünnte Salpetersäure gebracht ging in Lösung.

[22]) Auf die Tatsache, dass gewisse organische Substanzen eine Vergiftung hervorrufen, gehe ich hier nicht ein.

den im Metall befindlichen Fremdstoff bedeckenden und daher vor dem Angriff durch die Säure schützenden gasförmigen Wasserstoff oxydieren und so die Ausbildung der Lokalelemente fördern. Gegen die Lokalelementetheorie sind aber in neuester Zeit gewichtige Bedenken erhoben. Palmaer hat sie bei Zink, Aluminium und Eisen geprüft und kommt zu dem Ergebnis, „dass die Tätigkeit der Lokalelemente beim Auflösen von Metallen in Säuren der primäre Verlauf ist".[23]) Dabei erreicht er Uebereinstimmung mit Theorie und Praxis, indem er als Unterspannung des Wasserstoffs an in Eisen enthaltenem Graphit 0,02 Volt findet. Hiergegen wenden sich A. Thiel und seine Schüler; sie finden im Gegensatz zu Palmaer eine sehr grosse Ueberspannung des Wasserstoffs an Graphit.[24]) Um die Leichtlöslichkeit von graphitreichem Eisen zu erklären, nimmt Thiel an, dass die beigemengten Graphitkristalle als bevorzugte Stellen für Wasserstoffentwicklung an der glatten Oberfläche dienen, während sein Mitarbeiter Eckell von einem „gewissen Zwangszustand mit erhöhter Lösungstension" in der Nähe der Graphitkristalle spricht.

Diese Erklärung kann man in Zusammenhang bringen mit den Anschauungen von Smekal, der darauf aufmerksam gemacht hat, dass alle in natürlichem Zustand vorkommenden Kristalle keine Idealgitter bilden, sondern zahllose Gitterstörungen, Fremdeinschlüsse, Poren usw. enthalten, welche die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe massgebend beeinflussen. Bekanntlich ist es Smekal gelungen, durch diese Feststellungen zahlreiche Erscheinungen einheitlich zusammenzufassen. Auch bei der Auflösung der Metalle müssen sich diese Gitterstörungen geltend machen, wie das beim Verdampfen von Salzen von O. Birkenberg[25]) tatsächlich bewiesen ist. Die in der Nähe einer Gitterstörung befindlichen Moleküle verdampfen leichter und gehen auch leichter in Lösung, sie besitzen also eine erhöhte Lösungstension. Die grössere oder geringere Ueberspannung des Wasserstoffs an dieser Störungsstelle wäre hiernach nur ein sekundärer Vor-

[23]) Korr. u. M. 2, 37 (1926).
[24]) Z. Elektroch. 33, 385 (1927).
[25]) Ann. d. Phys. (5), 1, 157 (1929).

gang, und Eisen, das viel Graphit, also viel Störungsstellen enthält, müsste z. B. in Lösung gehen trotz der grossen Ueberspannung des Wasserstoffs.[26]) Die Induktion würde sich dadurch erklären, dass infolge des Aufrauhens der Oberfläche mehr Störungsstellen freigelegt werden; ebenso erklärt sich der Einfluss des Schmirgelns und die entgegengesetzte Wirkung des Polierens zwanglos. Ein oxydiertes Molekül auf der Oberfläche des Metalls bildet ebenfalls eine Störungsstelle, und daher erklärt sich die entscheidende Rolle des Sauerstoffs bei der Korrosion. Dass ausserdem bei gewissen Reaktionen noch andere Faktoren eine Rolle spielen können, wie die „galvanische Abdichtung" bei den Versuchen von Thiel und Keller über die Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen in Säuren bei Gegenwart von Zinnsalzen[27]) oder bei den Versuchen von Centnerszwer und Straumanis bei der Auflösung von Eisen bei Zusatz von Cu- und Ag-Salzen[28]), ist selbstverständlich.

Bei den passivierbaren Metallen wird durch gewisse Zusätze die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt. Hier versagt die Lokalelementetheorie; auch nach der Nernst-Brunnerschen Diffusionstheorie lassen sich die Erscheinungen nicht erklären. Die herabsetzende Wirkung kann nicht von den Jonen Cl, Br, J herrühren, da Eisen in verdünnten Säuren aktiv ist; im Gegenteil, Eisen geht bei der Elektrolyse in KOH nicht in Lösung, wohl aber nach Zusatz der Jonen Cl Br, J; diese aktivieren also[29]).

Die Annahme liegt nahe, dass es die unzersetzten Moleküle der Säure oder sich bildende Metallsalzmoleküle sind, welche von dem Metall besonders fest aufgenommen werden, und indem sie die Wunde schliessen (siehe Einleitung), das Me-

---

[26]) Auch Tödt (Z. Elektroch. 34, 586 (1928) kommt zu dem Ergebnis, dass die Ueberspannung für die Korrosionserscheinungen bedeutungslos ist.

[27]) Z. anorg. Ch. 68, 220 (1910).

[28]) Z. ph. Ch. 128, 369 (1927).

[29]) Nach Mugdan (Z. Elektroch. 9, 442, 1903) und Heyn und Bauer (Mitt. d. Kgl. Mat. Prüfungsamtes 1910) hebt ein Salzzusatz die Passivität auch bei Oxydationsmitteln auf. Chrom und Nickel sind in salzsäurehaltiger Schwefelsäure um so schwerer passivierbar, je größer der Gehalt an Salzsäure ist. (Liebreich, Rost und Rostschutz, S. 38).

tall edler machen. Hiernach würde bei der Passivierung von Eisen durch Oxydationsmittel nicht abgespaltener Sauerstoff, sondern etwa HNO_3- bzw. $Fe(NO_3)_2$-Moleküle die Passivierung bedingen. Zu Gunsten dieser Auffassung spricht die Tatsache, dass viele organische Substanzen die Auflösung des Eisens herabsetzen.[30])

Die oben erwähnte Tatsache, dass das Eisen in verdünnter Schwefelsäure schneller in Lösung geht als in verdünnter Salzsäure, und dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Schwefelsäure durch Salzsäure herabgesetzt wird, erklärt sich ebenfalls aus der hemmenden Wirkung der HCl-Moleküle. Die Jonen Cl lösen, die unzersetzten Moleküle HCl hemmen. Da nun bei Zugabe von HCl zu $H_2 SO_4$ die Dissoziation in HCl zurückgedrängt wird und so eine beträchtliche Menge von unzersetzten HCl-Molekülen entstehen, die stärker hemmen als die Cl-Jonen lösen, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.

In der vorliegenden Abhandlung habe ich nur die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Auflösung von Metallen in Säuren berücksichtigt. Versuche sind im Gange, um die Ergebnisse durch Potentialmessungen zu ergänzen.

---

[30]) Wirksam sind Verbindungen mit stickstoffhaltigen Ringsystemen. Hierauf ertreckt sich Reichspatent 309 264 von O. Vogel. Patent 1608622 U. S. A. von John G. Schmidt und H. R. Lee schützt ein Verfahren, Eisen gegen Schwefelsäure durch Zusatz von Sulfoharnsäure und ihren Derivaten unempfindlich zu machen.
Sieverts und Lueg (Z. anorg. Ch. 126, 193, 1923) erklären diese Erscheinungen durch Adsorption.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1) Elektrolyteisen (Ergebnisse 1—10 handeln von Elektrolyteisen) zeigt in Säuren eine gut reproduzierbare Auflösungsgeschwindigkeit.

2) In Schwefelsäure ist die Induktionsperiode ausgeprägter als in Salzsäure.

3) Salzsäure starker Konzentration wirkt energischer als Schwefelsäure.

4) Geschmirgeltes und aufgerauhtes Eisen ist aktiv.

5) Kathodische Polarisation ist wirkungslos, anodische passiviert.

6) Zufügen von HCl zu H_2SO_4 hemmt die Reaktionsgeschwindigkeit fast vollständig.

7) Zufügen von Halogensalzen zu den Säuren setzt die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens stark herab; die Wirkung wächst mit zunehmendem Atomgewicht der Halogene.

8) Durch Zusätze passiviertes Eisen macht in frischer Säure eine neue Induktionszeit durch.

9) Ergebnisse 6 und 7 sind nicht auf Aenderung der Dissoziation zurückzuführen.

10) Zusatz von Oxydationsmitteln erhöht die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in Säuren.

11) Zusatz von Halogensalzen erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit von Chrom, Cadmium, Aluminium und Zink in Säuren.

12) Vakuumgeschmolzenes grosskristallines Zink zeigt eine regelmässige, gut reproduzierbare Auflösungsgeschwindigkeit.

13) Kleinkristallines Zink reagiert äusserst langsam und wird unregelmässig angegriffen.

14) Zusatz von Oxydationsmitteln erhöht die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks und lässt den schwarzen Niederschlag nicht zur Ausbildung kommen.

15) Es ergibt sich ein grundsätzlicher Unterschied zwischen passivierbaren und nicht passivierbaren Metallen.

16) Für die grössere oder geringere Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen sind Störungsstellen im Gittergefüge massgebend.

17) Weder die Lokalelementetheorie noch die Diffusionstheorie können die hemmende Wirkung der Halogensalze bei bei passivierbaren Metallen erklären.

18) Eine Deutung dieser hemmenden Wirkung wird dahingehend abgegeben, dass unzersetzte Moleküle die Wunde schliessen und das Metall edler machen.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Münster ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. Gerhard C. Schmidt für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre unermüdliche Förderung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Walter Bauhuis, wurde am 10. Dezember 1905 als Sohn des verstorbenen Kaufmanns August Bauhuis und seiner Gemahlin, Maria, geb. Krohn, in Bocholt geboren. Nach Besuch einer Privatschule trat ich Ostern 1916 in das humanistische Gymnasium zu Bocholt ein, das ich Frühjahr 1925 nach bestandener Reifeprüfung verliess. Ich wandte mich dann dem Studium der Physik, Mathematik und Chemie zu, wobei ich an den Universitäten Münster, Bonn und München immatrikuliert war.